

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-308464

(43)Date of publication of application : 02.11.2001

(51)Int.Cl.

H01S 5/323

C30B 29/38

H01L 21/205

(21)Application number : 2000-128192

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 27.04.2000

(72)Inventor : USUI AKIRA

SUNAKAWA HARUO

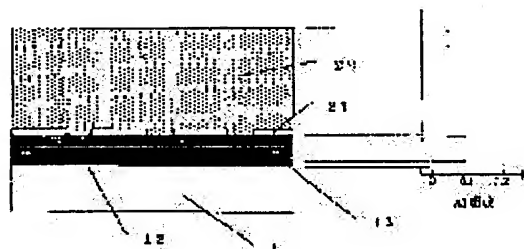
MATSUMOTO YOSHINARI

(54) NITRIDE SEMICONDUCTOR ELEMENT, METHOD FOR MANUFACTURING NITRIDE SEMICONDUCTOR CRYSTAL, AND NITRIDE SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an AlGa_N layer having such a thickness that the layer can sufficiently function as a crystal growing base layer with a low defect density.

SOLUTION: A first AlGa_N layer 13 is formed on a sapphire substrate 11 through a low-temperature buffer layer 12. Then a second AlGa_N layer 14 containing Al at a concentration lower than that of the first AlGa_N layer 13 is formed on the layer 13. The layer 14 is grown while a facet structure is formed from the opening of a mask 21. The thickness of the layer 14 is adjusted to $\geq 5 \mu\text{m}$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.09.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3642001

[Date of registration] 04.02.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-21017

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許公開番号
特開2001-308464
(P2001-308464A)
(43) 公開日 平成13年11月2日(2001.11.2)

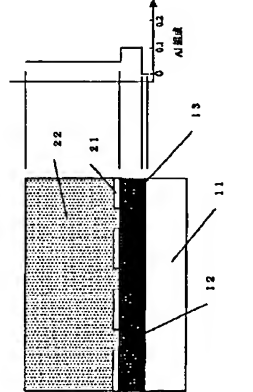
(51) IntCl ⁷	類別記号	P I	チーフ・アド(参考)
H01S 5/323		H01S 5/323	4 G077
C30B 29/38		C30B 29/38	D 5F045
			C 5F073
H01L 21/205		H01L 21/205	

審査請求 有	請求項の数12	OL (全 13 頁)
--------	---------	-------------

(21) 出願番号	特願2000-128182(P2000-128182)	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社
(22) 出願日	平成12年4月27日(2000.4.27)	(72) 発明者	碓井 彰 東京都港区芝五丁目7番1号 株式会社内
		(72) 発明者	砂川 晴夫 東京都港区芝五丁目7番1号 株式会社内
		(74) 代理人	10008328 弁理士 金田 暢之 (外2名)

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体素子、窒化物半導体結晶の作製方法および窒化物半導体基板

(57) 【要約】
【課題】 結晶成長下地層として充分に機能する程度の厚みを有する低欠陥密度のAlGaIn層を形成すること。
【解決手段】 サファイア基板11上に、低温パフアー層12を介して第一のAlGaIn層13を形成する。さらにこの上に、第一のAlGaIn層13よりも低いAl組成の第二のAlGaIn層14を形成する。AlGaIn層14は、マスク21の開口部からパフアー層12を形成させながら成長させる。膜厚は5μm以上とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化物半導体からなる面内平均格子定数aの第一の単結晶層と、この上に直接、または表面保護層を介して形成された、窒化物半導体からなる面内平均格子定数b (b>a) の層厚5μm以上の第二の単結晶層と、からなる窒素領域を備え、該窒素領域の領域の上部に、窒素領域を構成する窒化物半導体層が形成され、該窒化物半導体層が形成されたことを特徴とする窒化物半導体素子。
【請求項2】 Al_{1-x}Ga_{1-y}In_zN (0<x<1) からなる第一の単結晶層と、この上に直接、または表面保護層を介して形成された層厚5μm以上のAl_{1-x}Ga_{1-y}In_zN (0<y<x) からなる第二の単結晶層と、からなる窒素領域を備え、該窒素領域の上部に、窒素領域を構成する窒化物半導体層が形成されたことを特徴とする窒化物半導体素子。
【請求項3】 前記窒素領域が、AlGaInクラッド層と活性層とを含むことを特徴とする請求項2に記載の窒化物半導体素子。
【請求項4】 第一の単結晶層の厚みをd₁ (μm)、第二の単結晶層の厚みをd₂ (μm) としたときに、下記式 (1) $(x-y) \times d_1 \times d_2 > 0.1$ (1) を満たすことを特徴とする請求項2または3に記載の窒化物半導体素子。
【請求項5】 第二の単結晶層の厚みが30μm以上であることを特徴とする請求項1乃至4いずれかに記載の窒化物半導体素子。
【請求項6】 基板上にAl_{1-x}Ga_{1-y}In_zN (0<x<1) からなる第一の単結晶層を形成する工程と、この上に直接、または表面保護層を介して、複数の開口部を有するマスクを形成する工程と、前記複数の開口部を成長領域として、パフアー層を形成しながらAl_{1-x}Ga_{1-y}In_zN (0<y<x) 結晶を気相成長させ、層厚5μm以上の第二の単結晶層を形成する工程と、を有することを特徴とする窒化物半導体結晶の作製方法。
【請求項7】 基板上にAl_{1-x}Ga_{1-y}In_zN (0<x<1) からなる第一の単結晶層を形成する工程と、この上に直接、または表面保護層を介して、Al_{1-x}Ga_{1-y}In_zN (0<y<x) からなる種結晶層を形成する工程と、該種結晶層の上に複数のストライプ状開口部を有するマスクを形成した後、エッチングを行い、ストライプ状Al_{1-x}Ga_{1-y}In_zN層を形成する工程と、該ストライプ状Al_{1-x}Ga_{1-y}In_zN層を起点としてAl_{1-x}Ga_{1-y}In_zN (0<y<x) 結晶を気相成長させ、層厚5μm以上のAl_{1-x}Ga_{1-y}In_zNからなる第二の単結晶層を形成する工程と、を有することを特徴とする窒化物半導体結晶の作製方法。
【請求項8】 層厚40μm以上のAlGaIn層を含み、素子形成面全体の平均結晶欠陥密度が1×10⁷ cm⁻²以下であることを特徴とする窒化物半導体基板。
【請求項9】 Al_{1-x}Ga_{1-y}In_zN (0<x<1) からなる

第一の単結晶層と、この上に直接、または表面保護層を介して形成された層厚5μm以上のAl_{1-x}Ga_{1-y}In_zN (0<y<x) からなる第二の単結晶層と、からなる窒素領域を含むことを特徴とする請求項8に記載の窒化物半導体基板。
【請求項10】 第二の単結晶層の厚みが30μm以上であることを特徴とする請求項9に記載の窒化物半導体基板。
【請求項11】 第一の単結晶層の厚みをd₁ (μm)、第二の単結晶層の厚みをd₂ (μm) としたときに、下記式 (1) $(x-y) \times d_1 \times d_2 > 0.1$ (1) を満たすことを特徴とする請求項9または10に記載の窒化物半導体基板。
【請求項12】 素子形成面と反対側の面が、窒化物半導体からなることを特徴とする請求項9乃至11いずれかに記載の窒化物半導体基板。
【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の属する技術分野】 本発明は、結晶欠陥の少ない窒化物半導体素子、窒化物半導体基板、およびその作製技術に関するものである。

【従来の技術】 窒化物半導体材料は、禁制帯幅が充分大きく、バンド間遷移も直接遷移型であるため、短波長発光素子への適用が盛んに検討されている。また、電子の飽和ドリフト速度が大きいため、ヘテロ接合による2次元キャリアガスの利用が可能なこと等から、電子素子への応用も期待されている。
【0003】 これらの素子構成する窒化物半導体層は、有機金属気相成長法(MOVPE)、分子線気相成長法(MBE)、ハイドライド気相成長法(HVPE)等の気相成長法を用いて下地基板上にエピタキシャル成長を行うことにより得られる。ところが、この窒化物半導体層と格子定数の整合する下地基板が存在しないため、良質の成長層を得ることが困難であり、得られる窒化物半導体層中には多くの結晶欠陥が含まれている。この結晶欠陥は、素子特性の向上を阻害する要因となることから、これまで、窒化物半導体層中の結晶欠陥を低減する検討が盛んに行われてきた。
【0004】 結晶欠陥の比較的小さいIII族元素窒化物系結晶を得るための方法として、サファイア等の異種基板上に低温堆積膜(パフアー層)を形成し、その上にエピタキシャル成長層を形成する方法が知られている。【応用物理 (第6巻、第7号 (1999))、第768〜773頁】 には、低温堆積膜を用いた結晶成長法例として以下のようなプロセスが示されている。まず、サファイア等基板上にAl_{1-x}In_zNまたはGa_{1-x}Nを500℃付近で堆積し、アモルファス状の膜ないし一部多結晶を含む連続膜を形成する。これを、1000℃付近に

昇温することによって一部を蒸発させ、また結晶化することによって密度の高い結晶核を形成する。これを成長の核として比較的に結晶のよいα相が得られると記載されている。しかしながら、低温堆積層断面を形成する方法を用いても、上記文献に記載されているように、貫通方位や空孔やバンプなどの結晶欠陥が $10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度存在し、現在望まれているような高活性の素子を得るには不十分であった。

【0005】そこで、結晶成長用の下地層として厚膜の GaN 層を用い、この上に素子部を構成する半導体多層膜を形成する手法が盛んに検討されている。

【0006】結晶中の方位の少ないGaN下地層を形成させる手法として、ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth) 技術が知られている。特開平11-251253号公報では、このELO技術を用いることにより、ウェーハ表面上、このELO技術を用いることにより、ウェーハ表面近傍の結晶欠陥が 1×10^5 個/cm²以下のGaN基板が得られたとされている。しかしながら、ELOを用いた場合、ウェーハ表面の上面にはわたって結晶欠陥の密度を低減することが困難であった。ELOでは、マス

クの開口部からGaNが縦方向に選択成長する。マスクの形成されている領域では転位が上部に進行することが妨げられるのであるが、開口部では下地層から転位がそのまま引き継がれ、その上部の領域では多くの貫通転位を含む構造となる。したがって、ELOによる結晶成長では、たしかに結晶欠陥の少ない部分が形成される一

方、貫通軌道の多い領域も同時に形成され、ウェーハ表面の全面にわたって結晶欠陥を低減させることは困難であった。上記公報の実施例には、 1×10^{14} 以下であつた度を T.E.M. により観察しているが、このようが結晶欠陥の低い領域も同時に記載される一方、多数の結晶欠陥を含む領域も同時に形成される。実際に「Applied Physics Letter Volume 71 1997 pp. 2472-2474」には、Si(100)マスキング上では、ほとんど軌道が観察されないが、マスキング開口部では $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ の軌道が観察されていることが報告されている。

【0007】一方、本発明者らは、ELOの手法をさらに発展させたF I E L O (Facet-Initiated Epitaxial Layer Overgrowth) 技術を開発している（「応用物理」(第6巻、第7号、1999年、第774頁〜第779頁)）。この技術は、SiO₂マスクを用いて選択成長を行う点でELOと共通するが、その際、マスク開口部にファセットを形成する点で相違している。ファセットを形成することにより、転位の伝播方向を減速し、エキシジャル成長層の上部に至る異速転位を低減するものである。この方法を用いることにより、たとえサブファイア等の下地基板に厚膜のGa N層を成長させ、その後下地基板を除去することにより、結晶欠陥の比較的に少ない良質のGa N基板を得ることができ、これを利用することにより、従来よりも優れた性能の発光素子を得ることができ。

【0008】また、特開第9-83016号公報には、 SiSiC 基板上に価が順次小さくなるように組成傾斜した $\text{Al}_1\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)層を成長させる構成が示唆されている。この構成は、 SiC とほぼ同じ格子定数を有し、 GaN は、これらより大きい格子定数を有する。上記公報記載の技術は、この格子定数の関係を考慮して窒化物半導体の結晶性を改善するものである。下地基板として SiC を用い、その上に GaN 層を形成すると、両者の界面における格子定数差が大きいため、結晶欠陥が発生する。そこで、上記公報では、 SiC 側から GaN 層に向けて Al 組成が徐々に低くなるように組成傾斜させ、これにより SiC と GaN の格子定数差を徐々に緩和させている。 $\text{Al}_1\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)層の組成成分を示しているほか、 $\text{Al}_0.6\text{Ga}_{0.4}\text{In}_0.0\text{N}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{In}_0.0\text{N}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_0.0\text{N}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{In}_0.0\text{N}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ の順に積層された9層からなる多層膜の構成が示されている。このように組成傾斜した AlGaIn 層を形成することにより、この上に形成する窒化物半導体の結晶性を良好にし、発光出力の向上を達成していることが特許されている。

【0009】この技術は、SiC基板とGaN層との間を、格子定数がほぼ連続的に変化するようにより大きな格子定数差に起因して生じる歪みを分散させ、歪み集み域中過剰を解消することにより結晶性を向上させようとするものである。具体的構成として、SiCとAlGaNの格子定数が近いことを利用し、組成傾斜層の最下層をAlN組成層とし、組成傾斜層の下層とAlN組成層を配置している。したがって、この技術は、AlN組成層とほぼ同一の格子定数を有するSiC基板を用いた場合と有効な技術となっており、サファイア等の異なる異種異種基板に適用する場合、組成傾斜層の最下層と異種異種基板との界面で格子定数の大きく異なる結晶系が隣接することとなり、結晶欠陥が数発生する。この結晶欠陥は、そのまゝ層上に引き継がれるため、組成傾斜層の最上層は、結晶欠陥を多数含む層となる。

【0010】また、上記公報記載の技術は、組成傾斜により格子定数をほぼ線形的に変化させることによって基坂とGaN層の格子定数差に起因して生じる歪みを層構造中に分散させるものであるが、歪みエネルギーそのものの総和を減少させるものではない。したがって、結晶欠陥の低減には一定の限界があり、現在望まれているような水準まで結晶欠陥を低減することは困難である。また、SiCを用いた場合はCやAlGaNとの格子定数差が小さく一定の分散が得られるものの、サファイア等を用いた場合は格子定数差がさらに大きくなり、歪みエネルギー自体が大きくなるため、層構造中に歪みエネルギーを分散させることもいかに劣る結晶欠陥の低減を

實現することは困難である。

【0011】高性能の窒化物半導体素子を得るためには、結晶成長の地下となる基板乃至地下層の結晶欠陥を、さらに低減することが望まれているが、上記のように、従来技術においては、下地基板の表面全体にわたる結晶欠陥を低減することは困難であった。

【0012】一方、窒化物半導体を用いた半導体レーザにおいては、光閉じ込め率の向上を図る観点からクラッド層の低屈折率化および厚膜化が望まれている。このようにして半導体レーザの閾値をさらに低減して長寿命化を図り、高出力化、レーザビームスポット形状の整形、温度特性の向上を実現することが可能となる。

【0013】また、たとえデジタル・ビデオ・ディスク (DVD) 用途の半導体レーザーにおいては、レーザーの遠視野像の多点スポット化の解消が重要な技術課題となっている。この現象が閉じ込め効果が不十分なことと起因するものであり、ここでもクラッド層の低屈折率化および平坦化による光閉じ込め率の向上が強く望まれている。

【0014】窒化物半導体レーザーのクラッド層は、通常、AlGaIn層が採用されており、光閉込め効果を向上させるには、このAlGaIn層のAl組成を高く、膜厚を厚くしてクラッド層の屈折率を向上させることが有効である。ところが、このようなした場合、結晶成長下層とAlGaIn層との間の格子定数の差および熱膨張係数の差に起因してクラッド層にクラックが入りやすくなる。この結果、光閉込め効果が小さくなって低下するばかりか、素子寿命の低下をもたらすこととなる。

【0015】このようなことから、炭化物半導体素子の設計においては、下地層として格子定数の小さい材料、すなわち、A1組成の高い材料を用いることが有利となる。下地層の格子定数を大きくした場合、その上部に格子定数の小さい層を配置すると、その層に引張応力歪みが生じクラックが発生しやすくなる。これに対し、下地層の格子定数を小さくした場合、その上部に格子定数の大きい層を配置すると、その層には圧縮歪みが生じる。一般に、圧縮モードの残留歪みを有する構造体は、引張りモードの残留歪みを有する構造体にくらべてより高い強度を示す（このことは、いわゆるマシューズの式により知られている）ことから、下地層として格子定数の小さい材料を用いれば、上層の強度を改善することができ

【0016】そこで、結晶成長用の下地層材料として、従来のGa_{0.4}Al_{0.6}Nに代え、Al_{0.4}GaNを用い、例えば、上部に形成される半導体層と下地層とのAl組成比が低減され、この結果、上部半導体層中には、圧縮歪み、または、比較的小さい引ひずりが生じるようになる。これにより、上部半導体層中のクラック発生が有効に防止される。

【0017】AlGaN地下層を得るための方法としては、従来、①基板に低温バッファ層を形成した後、その上にGaN層を介してAlGaN層を形成する方法と、②低温バッファ層の上に直接AlGaN層を形成する方法が行われていた。

【0018】また上記の方法について述べる。Ga N 層を介して Al Ga N 層を形成する場合は、Ga N の上にそれより格子定数の小さい Al Ga N 層を形成することとなり、誤厚を原とするクラックが発生しやすい。下地の Ga N に較べて Al Ga N の格子定数がかなり小さいため（例え If Semiconductors and Semimetals Vol 4 8 "High Brightness Light Emitting diodes" ed. by A. G. B. Stringfellow and M. George Craford, 1997 by A.

Academic PressのChap. 1, Fig. 1に(記載)、AlGaInには引張り歪みが生じながらである。この歪みは、Al組成とともに増大し、例えば、Al_{0.05}Ga_{0.95}IN層では0.17%程度となる。また、AlGaIn層の厚みが増すにつれ歪みも増大する。このことから、AlGaIn層のクラック発生は、AlGaIn層での歪しと層間の界面がほぼ一重境を超えると急激に増加する。従来技術においては、クラックを生じさせないで、

成長できるAlGaInの厚さは、せいぜい数μm程度であり、100μm以上に及ぶ厚さのAlGaInの成長は不可能であった。また、クラックを生じさせないでAlGaIn層を成長させたとしても、層中に多くの結晶欠陥が含まれた層となり、素子性能上の阻害要因となる上、結晶成長後の工程や素子使用時においてクラックが発生する原因ともなっていた。

【0019】次に前記した②の方法、すなわち、低圧バ
ッファ層の上に直接AlGaN層を形成する方法につい
て述べる。この場合においても、クラック発生を防止す
るためには、AlGaN層の膜厚、A1組成に一定の制
約が課せられる。[Appl. Phys. Letts. Vol. 75, No. 19, pp2
960-960(2962)] には、基板に設けられた低圧バッファ層上
に厚さ3μmのAl_{0.03}Ga_{0.97}N層を形成し、その上
部に厚さ1μmのAl_{0.04}Ga_{0.96}Nクラッド層を形成
した窒化物半導体1-εが示されている。このような構
造とすることにより、逆増圧域での多スポート化が抑制
されることが記載されている。

【0020】上記記載の技術は、A1組成の低い厚膜のA1GaN層の上にA1組成の高いA1GaNGaNクラッド層を形成し、これらのA1GaNGaNからなる層の作用により層を増大させ効果を増大させるものである。Al_{0.53}Ga_{0.47}NとAl_{0.66}Ga_{0.34}クラッド層とのA1組成差による歪みの大きさは約0%程度であり、この結果クラッドが生じにくくなると考えられている。しかしながら、本発明者らの実験によれば、このような二段AlGaIn構造を採用してもクラッド層で100nm以上にも及ぶ厚膜のAlGaInの成長は困難であることが確認されている。また、この構造では、クラッド層のアルミ組成や膜厚をさらに増大させることは非常に困難であり、クラッド層の屈折

- 導向上にも一定の制限があった。
- 【0021】以上のように、従来技術においては、下地層としての機能を発揮する程度の厚膜のAlGaN層を、クラックを発生させることなく形成することは困難であった。
- 【0022】
- 【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、現在、素子の高性能化の観点から、窒化物半導体結晶を成長させるための下地層（代表的には下地基板）に關し、転位密度の更なる低減が望まれている。
- 【0023】また、窒化物半導体を用いた半導体レーザ等の発光素子においては、光閉じ込め率向上のため高Al組成・大膜厚のAlGaInクラッド層を実現すること、AlGaIn層を形成した後、その上にGaN層を介してAlGaIn層を形成する方法として、①基板に低溫パツファ層を形成する方法と、②低溫パツファ層の上に直接AlGaIn層を形成する方法が行われていた。このうち①の方法では、格子定数の関係でAlGaIn層に引張り歪みが生じ、クラックが発生しやすい。また、②の方法では、低溫パツファ層の上に直接形成されたAlGaIn層中に多くの欠陥が発生し、これがその上部に形成される結晶構造に引き継がれ、良質の結晶成長層を得ることが困難となる。
- 【0030】このような課題に対し、本発明の窒化物半導体素子は、歪み緩和領域を設けることにより課題解決を図っている。
- 【0031】本発明の窒化物半導体素子における歪み緩和領域は、第一の単結晶層の上に、これよりも面内平均格子定数の大きい第二の単結晶層が積層された構造となっている。また第二の単結晶層を5μm以上としている。このため、以下のような作用効果を奏する。
- 【0032】第一の効果として、第一の単結晶層が緩衝層として機能するため、第二の単結晶層上に形成される素子領域を構成する窒化物半導体層の歪みを顕著に低減できる。
- 【0033】従来の半導体レーザにおいては、LD構造を構成するクラッド層、活性層等は、サファイア基板結晶による束縛力を受け、基板結晶との格子定数および熱膨張係数の差に応じて歪みが蓄積される。これは、サファイア基板の厚みが厚いため、基板上の各半導体層が、基板の結晶構造に追随するように形成されていくことになる。ここで、サファイア基板と窒化物半導体との格子不整合は1.4%程度と非常に大きいため、窒化物半導体中の内歪歪みは大きな値となる。一方、本発明の窒化物半導体素子においては、素子領域を構成する窒化物半導体層は、基板ではなく、主として第二の単結晶層による束縛力を受け、素子領域を構成する半導体層には、第二の単結晶層との格子定数および熱膨張係数の差に依じた歪みが蓄積される。これは、第一の単結晶層中に多くの結晶欠陥が含まれ得ること、および、第一および第二の単結晶層との界面にミスフィット転位が発生することに より、素子領域を構成する窒化物半導体層が基板から受ける束縛力が弱まるためである。したがって、窒化物半導体層との格子定数差等が小さくなるよう、適宜に第二
- 導向上にも一定の制限があった。
- 【0021】以上のように、従来技術においては、下地層としての機能を発揮する程度の厚膜のAlGaIn層を、クラックを発生させることなく形成することは困難であった。
- 【0022】
- 【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、現在、素子の高性能化の観点から、窒化物半導体結晶を成長させるための下地層（代表的には下地基板）に關し、転位密度の更なる低減が望まれている。
- 【0023】また、窒化物半導体を用いた半導体レーザ等の発光素子においては、光閉じ込め率向上のため高Al組成・大膜厚のAlGaInクラッド層を実現すること、AlGaIn層を形成した後、その上にGaN層を介してAlGaIn層を形成する方法として、①基板に低溫パツファ層を形成する方法と、②低溫パツファ層の上に直接AlGaIn層を形成する方法が行われていた。このうち①の方法では、格子定数の関係でAlGaIn層に引張り歪みが生じ、クラックが発生しやすい。また、②の方法では、低溫パツファ層の上に直接形成されたAlGaIn層中に多くの欠陥が発生し、これがその上部に形成される結晶構造に引き継がれ、良質の結晶成長層を得ることが困難となる。
- 【0030】このような課題に対し、本発明の窒化物半導体素子は、歪み緩和領域を設けることにより課題解決を図っている。
- 【0031】本発明の窒化物半導体素子における歪み緩和領域は、第一の単結晶層の上に、これよりも面内平均格子定数の大きい第二の単結晶層が積層された構造となっている。また第二の単結晶層を5μm以上としている。このため、以下のような作用効果を奏する。
- 【0032】第一の効果として、第一の単結晶層が緩衝層として機能するため、第二の単結晶層上に形成される素子領域を構成する窒化物半導体層の歪みを顕著に低減できる。
- 【0033】従来の半導体レーザにおいては、LD構造を構成するクラッド層、活性層等は、サファイア基板結晶による束縛力を受け、基板結晶との格子定数および熱膨張係数の差に応じて歪みが蓄積される。これは、サファイア基板の厚みが厚いため、基板上の各半導体層が、基板の結晶構造に追随するように形成されていくことになる。ここで、サファイア基板と窒化物半導体との格子不整合は1.4%程度と非常に大きいため、窒化物半導体中の内歪歪みは大きな値となる。一方、本発明の窒化物半導体素子においては、素子領域を構成する窒化物半導体層は、基板ではなく、主として第二の単結晶層による束縛力を受け、素子領域を構成する半導体層には、第二の単結晶層との格子定数および熱膨張係数の差に依じた歪みが蓄積される。これは、第一の単結晶層中に多くの結晶欠陥が含まれ得ること、および、第一および第二の単結晶層との界面にミスフィット転位が発生することに より、素子領域を構成する窒化物半導体層が基板から受ける束縛力が弱まるためである。したがって、窒化物半導体層との格子定数差等が小さくなるよう、適宜に第二

- の単結晶層を選択すれば、窒化物半導体中の内歪歪みを効果的に低減できるのである。
- 【0034】第二の効果として、第一および第二の単結晶層の界面にミスフィット転位が発生するため、これにより第一の単結晶層に内在する欠陥が第二の単結晶層に伝搬することを防止できる。上記界面には、格子不整合に起因して界面に沿ってミスフィット転位が発生する。このミスフィット転位は、第一の単結晶層から上方に向かって伝搬する転位の進行を遮断する役割を果たす。このため、第一の単結晶層を、歪みエネルギーを開放するべく多くの結晶欠陥を含む構成としても、この結晶欠陥が第二の単結晶層に伝搬することが有効に防止される。
- 【0035】第三の効果として、第二の単結晶層が5μm以上の厚膜で形成されているため、第二の単結晶層中で転位が消滅し、表面転位密度を低減することができ、上述したように第一の単結晶層からの転位の伝搬は、ミスフィット転位により遮断されることとなるが、一部の転位はそのまま第二の単結晶層に伝搬する。この転位を消滅させるには、第二の単結晶層の厚みを厚くすることが有効である。厚膜の第二の単結晶層中で転位同士がぶつかって消滅したり、転位の伝搬方向が基板と平行な方向に変化するため、第二の単結晶層表面に貫通する転位が大幅に低減されるからである。この効果は、層成長方法として、フエット構造を形成しつつ層成長を行うFLEOを採用した場合、一層顕著となる。以上のように、本発明においては第二の単結晶層の厚みを一定以上の値とすることが重要であり、5μm以上、好ましくは30μm以上、より好ましくは100μm以上とする。
- 【0036】第四の効果として、第二の単結晶層の歪みが圧縮モードとなり、第二の単結晶層の結晶欠陥を大幅に低減できる。したがって、この上に素子領域を構成する半導体層を形成した場合、結晶欠陥の少ない半導体層が得られ、従来にない高品質の発光素子、電子素子を実現することが可能となる。また、圧縮歪みがかかることにより、クラックを発生させることなく第二の単結晶層の厚みを増大させることができ、上記したように、第二の単結晶層表面に貫通する転位を大幅に低減できる。
- 【0037】ここで、高Al組成のAlGaIn層の上に、低Al組成のAlGaIn層を形成する技術に關しては、従来技術の項で説明したように、特開平9-83016号公報に開示がある。以下、本発明の特徴を明確にするため、この従来技術との差異について説明する。
- 【0038】上記公報記載の技術は、SiC基板とGaN層との間に組成傾斜層を設け、格子定数がほぼ連続的に変化するようによって、両者の格子定数差に起因して生じる歪みを分散させ、歪み集中箇所を解消することにより結晶性を向上させるものである。このような目的のため、組成傾斜層は、連続的に組成が変化する層、あるいは、膜厚0.2μm程度の薄膜が積層されてなる
- 多層構造としている。このようにすることによって、歪み集中箇所の発生を防止している。これに対し本発明は、第一の層と第二の層の間に歪み集中箇所を意図的に導入し、ここにミスフィット転位を発生させている。このミスフィット転位は、第一の層から第二の層への転位を抑制する上、歪みエネルギーを開放する機能を持っている。このようなミスフィット転位を導入したため、第二の層の厚みを5μm以上としている。5μm未満では、上記転位伝搬抑制機能、および歪みエネルギー開放機能が発現する程度にミスフィット転位を発生させることが困難となる。また、第二の層の厚みを5μm以上とすることにより、第二の単結晶層中で転位同士がぶつかって消滅したり、転位の伝搬方向が基板と平行な方向に変化するため、第二の単結晶層表面に貫通する転位が大幅に低減するという効果も得られる。
- 【0039】以上のように、上記公報記載の技術では、基板と窒化物半導体層との間に生じる歪みエネルギーを、組成傾斜層に分散させるものである。一方、本発明は、第一の層中の結晶欠陥およびミスフィット転位により歪みを開放し、歪みエネルギーそのものを低減するものがあり、より効果的に結晶欠陥の低減を図ることができる。
- 【0040】本発明の窒化物半導体素子において、第一の単結晶層の厚みをd1(μm)、第二の単結晶層の厚みをd2(μm)としたときに、下記式(1)
- $$(x-y) \times d1 \times d2 > 0.1 \quad (1)$$
- を満たす構成とすることが好ましい。このようにすれば、第一および第二の単結晶層の界面にミスフィット転位が確実に発生させることができ、上述した応力緩和機能がより顕著となる。
- 【0041】本発明の窒化物半導体素子において、第一および第二の単結晶層をAlGaInからなるものとし、素子領域をAlGaInクラッド層と活性層とを含む構成とした場合、クラッド層のAl組成や膜厚を厚くすることができ、優れた光閉じ込め効果を得ることができる。従来の窒化物半導体レーザにおいては、クラッド層や活性層を含むLD構造（レーザ構造）を形成する際、異種基板上に低溫パツファ層を形成し、その上に直接、またはサブミクロン〜3μm程度の厚みのGaN層あるいはAlGaIn層を介してLD構造を形成していた。このように構成の場合、LD構造は異種基板の結晶構造に拘束されることとなり、両者の格子定数、熱膨張係数の差に起因して多くの結晶欠陥が発生する。これに対し本発明の窒化物半導体素子では、LD構造下部に表面欠陥密度の少ない5μm以上の厚膜の第二の単結晶層が配置され、さらに、第二の単結晶層の下部に、緩衝層として機能する第一の単結晶層が形成される。このため、第一の単結晶層より下部の層（たとえば異種基板）がLD構造におよぼす束縛力が弱められ、第二の単結晶層により拘束される程度が大きくなる。ここで、第二の単結晶層

【0063】本発明において、葉子母域を構成する炭化水素分子の面内平均格子定数は、第一の単結晶層の面内平均格子定数と略等しいか、これよりも大きくすることとが好ましい。このようにすれば炭化水素分子層中の歪みがゼロに近いようになるか、または圧縮モード歪みとなるため、炭子が発生しにくくなる。これにより、炭子寿命を大幅に向上できる等、炭子世代の向上が図られる。

【0064】次に本発明の好ましい実施形態について、図1を参照して説明する。

【0065】図1は、本発明に係る化合物半導体基板の断面図である。結晶成長用基板としてサファイアc面(0001面)を用い、この上にAlGaN層を成長させた構成となっている。この基板の作製方法について説明する。まず、サファイア11上に、500℃で、約30nm厚のGaNからなる低温バッファ層12を形成する。その後、1070℃に昇温して、Al7%を含むAl_{0.07}GaNからなるAlGaN層13を約1μm成長させたのち、Al_{0.45}GaNからなるAlGaN層14を100μm成長させる。これにより、クラックのない高品質のAlGaN層14を得ることができる。

【0066】Al_{0.05}Ga_{0.95}AsからなるAlGaIn_{0.13}（第一層結晶層）では、サファイアとの格子不整合が緩和されて、ほぼ歪みのないAlGaIn層が成長しているが、Al組成が比較的高く、また欠陥密度も高い。このため、この層を1 μm 以上の膜厚に成長させるとクラックが生じることが確認されている。

【0067】そこで、本実施形態では、この上にAl₂O₃膜度の低いAlGaIn層14（第二の半結晶層）を成長させている。これによりクラックを発生させることなく100 μ m以上の厚膜成長が可能としている。第一のAlGaIn層13と第二のAlGaIn層14には圧縮歪みがかかり、クラックを発生させないで厚膜結晶を成長することが可能となる。

【0068】このAlGaIn層14上に素子領域を構成する窒化物半導体層を形成することにより、本発明の窒化物半導体素子を作製することができる。この窒化物半導体層は、素子領域を構成する窒化物半導体層結晶、素子領域を構成する窒化物半導体層結晶は、サファイア基板11ではなく、主としてAlGaIn層14により変質を受け、AlGaIn層14との格子定数および熱膨張係数の差に応じた歪みが生ずることとなる。これは、AlGaIn層13（第一の単結晶層）が多くの結晶欠陥を含む構造となっていること、および、AlGaIn層13とAlGaIn層14の界面にミスフィット転位が発生することにより、基板の束縛力がAlGaIn層13中で緩和されるためである。

【0069】ここで、AlGaIn層13が多くの結晶欠陥を含むのは、Gaからなる低温バッファ層12との格子定数の相違に起因するものであり、AlGaIn層13とAlGaIn層14の界面にミスフィット転位が発生するのは、両層の格子定数の相違および両層の厚みが一定以上となっていることに起因するものである。

のAlGaIn層のAl組成より小さければ、同様な効果が得られる。さらに、n型、またはp型の不純物を添加しても同様な効果が得られる。

【0076】<実施例2>本実施例では、図2に示す構造の窒化物半導体基板を製作した。実施例1と同様に基板として、サファイア基板を用いて、111度原料に有機金属を用いる有機金属化学気相成長法(MCVD)および、塩化ガリウム(GaCl)を用いるハイドロIDE法(HIDE)によってAlGaInを形成した。本実施例では、ラテラルオーバー成長によって第二のAlGaIn層を形成した。

【0077】サファイア基板（0001）面1）を常圧炉（0002）装置にセットし、ガスと水ガスを供給しながら1080℃の温度に升温し表面の熱処理を行う。その後、500℃の温度に降温して、トリメチルガリウム（TMG）とアンモニア（NH₃）ガスをそれぞれ10μmol/min、5000cc/minで供給し、腔厚40nmのGaInとなる低温バッファ層1.2を形成する。

【0078】次に、N₂ガスとH₂ガスを供給しながら上記結晶を1050℃の温度に昇温する。温度が安定してから、トリメチルアルミニウム (TMA)、TMSをそれぞれ9 μmol/min、80 μmol/minで供給し、Al_{0.1}Ga_{0.9}を4からなる膜厚1 μmの第一のAlGaIn層3を形成する。次に、TM

【0079】この成長結晶を装置から取り出し、第一のAlGaIn層13上に、0.5 μ mの厚さのSiO₂膜を形成し、フォトリソグラフィ法とウェットエッチングによりストライプ状のマスク21を形成する。マスク幅、および開口部幅は、それぞれ2 μ m、及び1 μ mである。

【0080】上記結晶を塩化水素 (HCl) ガリウム (Ga) 水素 (Ga) と原料とするHCl雰囲気中を結晶する。ヒキヤリリア (Ga) 中で昇温し、600℃付近でNH₃ガスを供給し、上記結晶を1070℃の温度に昇温する。ヒキガスとNH₃ガスの量は、それぞれ4000cc/min、1000cc/minである。温度が安定した後、GaClを発生させるためにGa上にはNH₃を揮発させる。1cc/minで、さらにAlの原料として、第二のAl(Ga₂)2の成長を行

り、従来のELG成長に見られたマスクパターンに起因する分布は観察されなかった。また、本手法で成長した第二のAlGaN層表面には全くクラックが観察されなかった。

【0081】本実施例では、Al組成として、第一のAlGaIn層のAl組成として0.1、第一のAlGaIn層のAl組成として0.04の例を示したが、第二のAlGaIn層のAl組成が、第一のAlGaIn層のAl組成より小さければ、同様な効果が得られる。さらに、n型、またはp型の不純物を添加しても同様な効果が得られる。

【0082】＜実施例3＞本実施例では、図3に示す清
造の窒化物半導体基板を材料とした。実施例2と同様に、
基板結晶としてサファイア基板を用いて、II族原料に
有機金錯体を用いる有機金錯体相成長法(MOPE)にお
よび、塩化ガリウム(GaCl)を用いるハイドライドPE
法(HYPE)によってAlGaIn層を形成した。本実施例で
は、第一のAlGaIn層上に薄いGaIn層を形成し、その上にラ
テラルオーバー成長によって第二のAlGaIn層を形成す
る。

【0083】サブフィア基板11（0001面）を常圧下VPE装置にセットし、H₂ガスとN₂ガスを供給しながら1080℃の温度に昇温し表面の熱処理を行う。その後、500℃の温度に降溫して、トリメチルガリウム（TMG）とアンモニア（NH₃）ガスをそれぞれ10 μmol/min、5000cc/minで供給し、膜厚40nmのGaInカーなる低温バッファ層1-2を形成する。

【0084】次に、NtBガスとH₂ガスを供給しながら上記記録品を1050℃の温度に昇温する。温度が安定してから、トリメチルアルミニウム（TMA）、TNGをそれぞれ9 μmol/min、80 μmol/minで供給し、Al_{0.1}Ga_{0.9}を形成する。この成長を終了後、TMAの第一のAl/Ga層13を形成する。この成長を繰り返して、TMAの供給を停止して、Ga/Ga 3.1のみを50mmの厚さに成長させ、その後TNGの供給を停止して、NtBガス、H₂ガスおよびH₂ガスを供給しながら降溫する。

【0085】この成長結晶を装置から取り出し、第一のAlGaIn層13上に、 $0.5\mu\text{m}$ の厚さのSiO₂膜を形成し、フォトリソグラフィ法とウェットエッチングによりストライプ状のマスク21を形成する。マスク幅、および開口幅は、それぞれ $2\mu\text{m}$ 、及び $1\mu\text{m}$ である。

a)、塩化アルミニウム(AlCl_3)、アンモニア (NH_3)、水素 (H_2)を原料とするHVPE法型にセットする。ヒキヤリリアガス中で昇温し、600℃付近で NH_3 ガスを供給し、上記結晶を1070℃の温度に昇温する。ヒガスと NH_3 ガス流量は、それぞれ4000cc/min、1000cc/minである。温度が安定した後、 GaCl_3 を発生させるためにGa上へ HCl を20cc/minを供給し、さらにAlの原料として、 AlCl_3 を揮発させ、1cc/minで供給し、第二のAlGaIn層3.2の成長を行う。この成長では、開口部から成長が始まり、開口部にAlGaInのファセットが形成される。成長時間とともに、

フロントページの続き

(72)発明者 松本 良成
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

Fターム(参考) 4G077 AA03 BE11 DB08 EF03
5F045 AA04 AB14 AB17 AC03 AC08
AC12 AC13 AF09 BB12 CA09
DA53 DA57 DB02
5F073 AA45 AA55 AA74 CA07 CB07
CB10 CB22 DA04 DA05 EA28
EA29

(13) 特開2001-308464